

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11010000  
PUBLICATION DATE : 19-01-99

APPLICATION DATE : 12-12-97  
APPLICATION NUMBER : 09342669

APPLICANT : TOYOTA MOTOR CORP;

INVENTOR : YOSHIDA TAKESHI;

INT.CL. : B01J 23/652 B01D 53/94 B01J 23/64

TITLE : EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To make the improvement of resistance to sulfur toxicity in a comparatively low temperature zone compatible with the control of lowering of the acidic constituent of a carrier after the high temperature duration and improve further the NO<sub>x</sub> purification performance after the duration.

SOLUTION: An NO<sub>x</sub> occluded body composed of at least one kind selected out of an alkali metal, an alkali earth metal and a rare earth element and a noble metal are carried on a carrier composed of at least either one of WO<sub>3</sub> or MoO<sub>3</sub> and zirconia. Either one of WO<sub>3</sub> or MoO<sub>3</sub> of 5-30 wt.% is contained in the carrier. The extremely highly acidic constituent is represented by the carrier, and the highly acidic constituent is retained after the high temperature heat treatment to control the sulfur toxication of the NO<sub>x</sub> occluded body.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-10000

(43)公開日 平成11年(1999) 1月19日

(51)IntCl<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 0 1 J 23/652

B 0 1 J 23/64

1 0 3 A

B 0 1 D 53/94

Z A B A

B 0 1 J 23/64

Z A B

B 0 1 D 53/36

1 0 2 H

1 0 4 A

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平9-342669

(22)出願日 平成9年(1997)12月12日

(31)優先権主張番号 特願平9-110804

(32)優先日 平9(1997)4月28日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 吉田 健

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74)代理人 弁理士 大川 宏

(54)【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57)【要約】

【課題】比較的低温域における耐硫黄被毒性の向上と、高温耐久後の担体の酸性質の低下の抑制とを両立させ、もって耐久後のNO<sub>x</sub> 浄化性能をさらに向上させる。

【解決手段】WO<sub>3</sub> 及びMoO<sub>3</sub>の少なくとも一方とジルコニアとよりなる担体にNO<sub>x</sub>吸蔵体と貴金属を担持する。この担体はきわめて高い酸性質を示し、かつ高温熱処理後にもその高い酸性質が維持されるので、高温熱処理後にもNO<sub>x</sub> 吸蔵体の硫黄被毒が抑制される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $WO_3$  及び  $MoO_3$  の少なくとも一方とジルコニアとよりなる担体と、  
アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれる少なくとも一種よりなり該担体に担持された  $NO_x$  吸蔵体と、  
該担体に担持された貴金属と、からなることを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項2】 前記  $WO_3$  及び  $MoO_3$  の少なくとも一方は前記担体中に5～30重量%含有されていることを特徴とする請求項1記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】 タングステン (W) 及びモリブデン (Mo) の少なくとも一方を担持したジルコニアとアルミナとよりなる担体と、  
アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれる少なくとも一種よりなり該担体に担持された  $NO_x$  吸蔵体と、  
該担体に担持された貴金属と、からなることを特徴とする排ガス浄化触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は排ガス浄化用触媒に関し、詳しくは、排ガス中に含まれる一酸化炭素 (CO) や炭化水素 (HC) を酸化するのに必要な量より過剰な酸素が含まれている排ガス中の、窒素酸化物 ( $NO_x$ ) を効率よく浄化できる触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、自動車の排ガス浄化用触媒として、CO及びHCの酸化と  $NO_x$  の還元とを同時に行って排ガスを浄化する三元触媒が用いられている。このような触媒としては、例えばコージュライトなどの耐熱性担体に  $\gamma$ -アルミナからなる担持層を形成し、その担持層にPt, Pd, Rhなどの貴金属を担持させたものが広く知られている。

【0003】ところで、このような排ガス浄化用触媒の浄化性能は、エンジンの空燃比 (A/F) によって大きく異なる。すなわち、空燃比の大きい、つまり燃料濃度が希薄なリーン側では排ガス中の酸素量が多くなり、COやHCを浄化する酸化反応が活発である反面  $NO_x$  を浄化する還元反応が不活発になる。逆に空燃比の小さい、つまり燃料濃度が濃いリッチ側では排ガス中の酸素量が少なくなり、酸化反応は不活発となるが還元反応は活発になる。

【0004】一方、自動車の走行において、市街地走行の場合には加速・減速が頻繁に行われ、空燃比はストイキ (理論空燃比) 近傍からリッチ状態までの範囲内で頻繁に変化する。このような走行における低燃費化の要請に応えるには、なるべく酸素過剰の混合気を供給するリーン側での運転が必要となる。したがってリーン側においても  $NO_x$  を十分に浄化できる触媒の開発が望まれてい

る。

【0005】そこで本願出願人は、先にBaなどのアルカリ土類金属とPtをアルミナなどの多孔質担体に担持した排ガス浄化用触媒 (例えば特開平5-317625号公報) を提案している。この排ガス浄化用触媒を用い、空燃比をリーン側からパルス状にストイキ～リッチ側となるように制御することにより、リーン側では  $NO_x$  がアルカリ土類金属 ( $NO_x$  吸蔵体) に吸蔵され、それがストイキ～リッチ側でHCやCOなどの還元性成分と反応して浄化されるため、リーンバーンにおいても  $NO_x$  を効率良く浄化することができる。

【0006】ところが排ガス中には、燃料中に含まれる硫黄 (S) が燃焼して生成した  $SO_2$  が含まれ、それが酸素過剰雰囲気中で触媒金属により酸化されて  $SO_3$  となる。そしてそれがやはり排ガス中に含まれる水蒸気により容易に硫酸となり、これらの硫黄酸化物がアルカリ土類金属などの  $NO_x$  吸蔵体と反応して亜硫酸塩や硫酸塩が生成し、これにより  $NO_x$  吸蔵体が被毒劣化することが明らかとなった。また、アルミナなどの多孔質担体は硫黄酸化物を吸収しやすいという性質があることから、上記硫黄被毒が促進されるという問題がある。

【0007】そして、このように  $NO_x$  吸蔵体が亜硫酸塩や硫酸塩となると、もはや  $NO_x$  を吸蔵することができなくなり、その結果上記触媒では、耐久試験後の  $NO_x$  の浄化性能が低下するという不具合があった。また、チタニアは酸性質であり酸性質の硫黄酸化物を吸収しにくい。そこでチタニア担体を用いることが想起され実験が行われた。その結果、 $SO_2$  はチタニアには余り吸収されず大部分が下流に流れ、貴金属と直接接触した  $SO_2$  が酸化されるだけであるので被毒の程度は少ないことが明らかとなった。ところがチタニア担体を用いた触媒では  $NO_x$  の初期浄化性能が低いので、耐久試験後の  $NO_x$  の浄化性能も低いままであるという致命的な不具合があることも明らかとなった。

【0008】そこで特開平8-99034号公報には、 $TiO_2-Al_2O_3$ 、 $ZrO_2-Al_2O_3$  及び  $\beta-SiO_2-Al_2O_3$  から選ばれる少なくとも1種の複合担体を用い、この複合担体に  $NO_x$  吸蔵体と貴金属を担持した排ガス浄化用触媒が開示されている。この排ガス浄化用触媒によれば、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$  及び  $Al_2O_3$  のそれぞれの長所が発現され、初期の  $NO_x$  浄化率が高い、担体への硫黄酸化物の吸収が抑制されるため耐久試験後の  $NO_x$  浄化率の低下度合いが少ない、などという利点がある。

【0009】また特開平8-281116号公報には、リン酸ジルコニウムよりなる担体に  $NO_x$  吸蔵体と貴金属を担持した排ガス浄化用触媒が開示されている。この排ガス浄化用触媒によれば、リン酸ジルコニウムは酸性質であるので担体への硫黄酸化物の近接が抑制され、その結果  $SO_2$  の酸化が抑制されるため  $NO_x$  吸蔵体の硫黄被毒が抑制される。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところが上記公報に開示の排ガス浄化用触媒においても、燃料中の硫黄成分が多い場合などの過酷な条件下では、比較的低温域におけるNO<sub>x</sub>の硫黄被毒を抑制することが困難となっていた。このような不具合は、担体の酸性質をさらに高くすることで改善することができる。ところが従来の排ガス浄化用触媒では、高温における酸性質担体とNO<sub>x</sub>吸蔵体との化学結合や高結晶化により、あるいはリン酸ジルコニウム担体では表面の変質により、担体の酸性質が低下したり消失するという現象が生じて、硫黄被毒を抑制する作用が徐々に低下するという問題があった。そのため酸性質を高くしても、高温耐久試験後には酸性質が著しく低下するか消失するため、結局NO<sub>x</sub>吸蔵体の硫黄被毒を抑制することが困難となり、高温耐久試験後のNO<sub>x</sub>浄化能が著しく低下するという問題がある。

【0011】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、比較的低温域における耐硫黄被毒性の向上と、高温耐久試験後の担体の酸性質の低下の抑制とを両立させ、もって耐久試験後のNO<sub>x</sub>浄化性能をさらに向上させることを目的とする。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する請求項1に記載の排ガス浄化用触媒の特徴は、W<sub>03</sub>及びMo<sub>03</sub>の少なくとも一方とジルコニアとよりなる担体と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれる少なくとも一種よりなり担体に担持されたNO<sub>x</sub>吸蔵体と、担体に担持された貴金属と、からなることにある。

【0013】また請求項2に記載の排ガス浄化用触媒の特徴は、W<sub>03</sub>及びMo<sub>03</sub>の少なくとも一方は担体中に5～30重量%含有されていることにある。さらに請求項3に記載の排ガス浄化用触媒の特徴は、W及びMoの少なくとも一方を担持したジルコニアとアルミナとよりなる担体と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれる少なくとも一種よりなり担体に担持されたNO<sub>x</sub>吸蔵体と、担体に担持された貴金属と、からなることにある。

## 【0014】

【発明の実施の形態】請求項1及び請求項2に記載の排ガス浄化用触媒では、ジルコニアと、W<sub>03</sub>及びMo<sub>03</sub>の少なくとも一方とよりなる担体を用いている。この担体は、Zr原子と、W又はMo原子との酸素原子を介した配位構造によると推察されるが、きわめて強い酸性質を示す。またこの担体は、高温下においても高い安定性を示し、その酸性質が維持される。

【0015】また請求項3に記載の排ガス浄化用触媒では、W及びMoの少なくとも一方を担持したジルコニアとアルミナとよりなる担体を用いている。W又はMoを担持したジルコニアは、きわめて強い酸性質を示し、その酸

性質は高温下でも維持される。したがって本発明の排ガス浄化用触媒では、高温耐久試験後にも担体が高い酸性質を維持するため、リーン雰囲気において初期から高温耐久試験後まで比較的低温域における担体への硫黄酸化物の吸着が抑制され、NO<sub>x</sub>吸蔵体と硫黄酸化物との反応が抑制される。

【0016】さらに請求項3に記載の排ガス浄化用触媒では、理由は不明であるが、リッチ雰囲気においてNO<sub>x</sub>吸蔵体と硫黄酸化物との反応物が容易に還元されることも明らかとなった。したがって硫黄被毒が生じたNO<sub>x</sub>吸蔵体であっても、SO<sub>2</sub>が容易に脱離してNO<sub>x</sub>吸蔵体は本来のNO<sub>x</sub>吸蔵能が容易に回復する。したがって本発明の排ガス浄化用触媒によれば、使用時のリーン／リッチの繰り返しにおいてNO<sub>x</sub>吸蔵体の硫黄被毒が抑制されるため、NO<sub>x</sub>吸蔵体は初期から耐久試験後までNO<sub>x</sub>吸蔵能を保持し高いNO<sub>x</sub>浄化率が確保される。

【0017】請求項1及び請求項2に記載の触媒に用いられる担体は、W<sub>03</sub>及びMo<sub>03</sub>の少なくとも一方とジルコニアとより構成される。単独酸化物粉末どうしの混合でもよいし、一部あるいは全部が複合酸化物を構成していてもよい。またジルコニアにW<sub>03</sub>及びMo<sub>03</sub>の少なくとも一方が担持された構成とすることもできる。W<sub>03</sub>及びMo<sub>03</sub>の少なくとも一方の含有量は、両方含有すればその合計で、担体中に5～30重量%の範囲とすることが望ましい。5重量%より少ないと担体の酸性質が十分でなく、初期から比較的低温域におけるNO<sub>x</sub>吸蔵体と硫黄酸化物との反応を抑制することが困難となり、耐久試験後のNO<sub>x</sub>浄化性能の低下を抑制することが困難となる。またW<sub>03</sub>及びMo<sub>03</sub>の少なくとも一方の含有量が30重量%を超えると、酸性質は十分であるもののジルコニア量の低減により比表面積が低下するため、耐久試験後のNO<sub>x</sub>吸蔵能の低下度合いが著しく大きくなる。

【0018】なお、触媒のNO<sub>x</sub>吸蔵量を考慮すると、W<sub>03</sub>及びMo<sub>03</sub>の少なくとも一方の含有量は5～25重量%の範囲とするのが特に望ましい。25重量%より多くなるとNO<sub>x</sub>吸蔵量が低くなってしまう。W<sub>03</sub>及びMo<sub>03</sub>の少なくとも一方は、W及びMoの少なくとも一方の化合物の溶液をジルコニアや水酸化ジルコニウムと接触させてW及びMoの少なくとも一方の化合物をジルコニアや水酸化ジルコニウムに担持し、その後焼成することでW<sub>03</sub>及びMo<sub>03</sub>の少なくとも一方をジルコニアに担持して用いることができる。あるいは、W及びMoの少なくとも一方の化合物の溶液とZr化合物の溶液とを混合し、溶媒を蒸発乾固した後焼成して担体を形成することも好ましい。

【0019】請求項3に記載の触媒に用いられる担体は、W及びMoの少なくとも一方を担持したジルコニア（以下、酸性ジルコニア担体という）とアルミナとより構成される。酸性ジルコニア担体は、請求項1に記載した触媒に用いられる担体と同様に、W<sub>03</sub>及びMo<sub>03</sub>の少なくとも一方とジルコニアとより構成されたものとするこ

とができる。この場合、単独酸化物粉末どうしの混合でもよいし、一部あるいは全部が複合酸化物を構成していてもよい。またジルコニアに $W_2O_5$ 及び $MoO_3$ の少なくとも一方が担持された構成とすることもできる。

【0020】請求項3に記載の触媒に用いられる担体は、酸性ジルコニア担体とアルミナとの単純混合物でもよいし、一部又は全部が複合酸化物となってもよい。請求項3に記載の触媒に用いられる担体において、酸性ジルコニア担体とアルミナとの混合比率は、重量比で酸性ジルコニア担体：アルミナ＝3：1～1：14の範囲とすることが望ましい。酸性ジルコニア担体がこの範囲より多くなると、全体の酸強度が高くなりすぎ、比表面積が低くなるためと考えられるが、 $NO_x$ 浄化率が低下するようになる。また酸性ジルコニア担体がこの範囲より少ないと、酸性ジルコニア担体の作用の発現が困難となり耐久試験後の $NO_x$ 浄化能が低下する。

【0021】 $NO_x$ 吸蔵材としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムが挙げられる。また、アルカリ土類金属とは周期表2A族元素をいい、バリウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムが挙げられる。また希土類元素としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウムなどが例示される。

【0022】 $NO_x$ 吸蔵体の含有量は、担体120gに対して0.05～1.0モルの範囲が望ましい。含有量が0.05モルより少ないと $NO_x$ 吸蔵能力が小さく $NO_x$ 浄化性能が低下し、1.0モルを超えて含有しても効果が飽和し他の成分量の相対的な低下による不具合が生じる。貴金属としては、Pt、Rh、Pdの1種又は複数種を用いることができる。その担持量は、Pt及びPdの場合は担体120gに対して0.1～20.0gが好ましく、0.5～10.0gが特に好ましい。またRhの場合は、担体120gに対して0.01～80gが好ましく、0.05～5.0gが特に好ましい。担体体積1リットル当たりに換算すれば、Pt及びPdの場合は0.1～20gが好ましく、0.5～10gが特に好ましい。またRhの場合は0.01～10gが好ましく、0.05～5gが特に好ましい。

#### 【0023】

【実施例】以下、実施例及び比較例により、本発明をさらに具体的に説明する。

#### (実施例1)

＜担体の調製＞タングステンアンモニウム67.6gをイオン交換水2.3Lに溶解した水溶液に、水酸化ジルコニウム122.8gを混合し、1時間攪拌後、蒸発乾固により溶媒を除去した。得られた粉末をさらに120℃で乾燥した後、800℃で3時間焼成し、 $W_2O_5/ZrO_2$ 担体粉末を調製した。

＜貴金属の担持＞上記で得られた $W_2O_5/ZrO_2$ 担体粉末の所定量に対し、所定量のジニトロジアンミン白金水溶液を含浸させ、110℃で蒸発乾固し250℃で1時間焼成して1.5重量%のPtを担持した。

＜ $NO_x$ 吸蔵体の担持＞Ptが担持された $W_2O_5/ZrO_2$ 担体粉末に対し、所定量の酢酸カリウム水溶液を含浸させ、1時間攪拌後110℃で蒸発乾固し500℃で1時間焼成した。担持されたK量は、 $W_2O_5/ZrO_2$ 担体粉末120gに対してKが0.3molである。

【0024】これを圧粉成形後、解砕して実施例1のペレット触媒を得た。

(実施例2) タングステンアンモニウム135.1gをイオン交換水4.5Lに溶解した水溶液に、水酸化ジルコニウム116.3gを混合したこと以外は実施例1と同様にし、 $W_2O_5/ZrO_2$ 担体粉末を調製した。そして実施例1と同様にPtとKを担持し、実施例2のペレット触媒を調製した。

【0025】(実施例3) タングステンアンモニウム270.2gをイオン交換水9.0Lに溶解した水溶液に、水酸化ジルコニウム103.4gを混合したこと以外は実施例1と同様にし、 $W_2O_5/ZrO_2$ 担体粉末を調製した。そして実施例1と同様にPtとKを担持し、実施例3のペレット触媒を調製した。

【0026】(実施例4) タングステンアンモニウム270.2gをイオン交換水9.0Lに溶解した水溶液に、水酸化ジルコニウム71.1gを混合したこと以外は実施例1と同様にし、 $W_2O_5/ZrO_2$ 担体粉末を調製した。そして実施例1と同様にPtとKを担持し、実施例4のペレット触媒を調製した。

【0027】(実施例5) タングステンアンモニウム405.3gをイオン交換水8.1Lに溶解した水溶液に、水酸化ジルコニウム90.5gを混合したこと以外は実施例1と同様にし、 $W_2O_5/ZrO_2$ 担体粉末を調製した。そして実施例1と同様にPtとKを担持し、実施例5のペレット触媒を調製した。

【0028】(実施例6) タングステンアンモニウム270.2gをイオン交換水9.0Lに溶解した水溶液に、水酸化ジルコニウム103.4gを混合したこと以外は実施例1と同様にし、 $W_2O_5/ZrO_2$ 担体粉末を調製した。そして実施例1と同様にPtを担持し、酢酸カリウムの代わりに酢酸セシウムを用いたこと以外は実施例1と同様にCsを担持し、実施例6のペレット触媒を調製した。

【0029】(実施例7) タングステンアンモニウム270.2gをイオン交換水9.0Lに溶解した水溶液に、水酸化ジルコニウム103.4gを混合したこと以外は実施例1と同様にし、 $W_2O_5/ZrO_2$ 担体粉末を調製した。そして実施例1と同様にPtを担持し、酢酸カリウムの代わりに酢酸バリウムを用いたこと以外は実施例1と同様にBaを担持し、実施例7のペレット触媒を調製した。

【0030】(実施例8) タングステンアンモニウム27

0.2 g をイオン交換水 9.0 L に溶解した水溶液に、水酸化ジルコニウム 103.4 g を混合したこと以外は実施例 1 と同様にして、 $W_0_3/Zr_0_2$ 担体粉末を調製した。そして実施例 1 と同様にして Pt を担持し、酢酸カリウムの代わりに酢酸ランタンを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして La を担持し、実施例 8 のペレット触媒を調製した。

【0031】(実施例 9) モリブデン酸 5.6 g を 1% アンモニア水 140.6 g に溶解した水溶液に、水酸化ジルコニウム 122.8 g を混合し、1 時間攪拌後、蒸発乾固により溶媒を除去した。得られた粉末をさらに 120 °C で乾燥した後、800 °C で 3 時間焼成し、 $Mo_0_3/Zr_0_2$  担体粉末を調製した。

<貴金属の担持>上記で得られた  $Mo_0_3/Zr_0_2$  担体粉末の所定量に対し、所定量のジニトロジアンミン白金水溶液を含浸させ、110 °C で蒸発乾固し 250 °C で 1 時間焼成して 1.5 重量%の Pt を担持した。

< $NO_x$  吸蔵体の担持>Pt が担持された  $Mo_0_3/Zr_0_2$  担体粉末に対し、所定量の酢酸カリウム水溶液を含浸させ、1 時間攪拌後 110 °C で蒸発乾固し 500 °C で 1 時間焼成した。担持された K 量は、 $Mo_0_3/Zr_0_2$  担体粉末 120 g に対して K が 0.3mol である。

【0032】これを圧粉成形後、解砕して実施例 9 のペレット触媒を得た。

(実施例 10) モリブデン酸 11.3 g を 1% アンモニア水 281.3 g に溶解した水溶液に、水酸化ジルコニウム 116.3 g を混合したこと以外は実施例 9 と同様にして、 $Mo_0_3/Zr_0_2$ 担体粉末を調製した。そして実施例 9 と同様にして Pt と K を担持し、実施例 10 のペレット触媒を調製した。

【0033】(実施例 11) モリブデン酸 22.5 g を 1% アンモニア水 562.6 g に溶解した水溶液に、水酸化ジルコニウム 103.4 g を混合したこと以外は実施例 9 と同様にして、 $Mo_0_3/Zr_0_2$ 担体粉末を調製した。そして実施例 9 と同様にして Pt と K を担持し、実施例 11 のペレット触媒を調製した。

【0034】(実施例 12) モリブデン酸 28.1 g を 1% アンモニア水 703.2 g に溶解した水溶液に、水酸化ジルコニウム 96.9 g を混合したこと以外は実施例 9 と同様にして、 $Mo_0_3/Zr_0_2$  担体粉末を調製した。そして実施例 9 と同様にして Pt と K を担持し、実施例 12 のペレット触媒を調製した。

【0035】(実施例 13) モリブデン酸 33.8 g を 1% アンモニア水 843.8 g に溶解した水溶液に、水酸化ジルコニウム 90.5 g を混合したこと以外は実施例 9 と同様にして、 $Mo_0_3/Zr_0_2$  担体粉末を調製した。そして実施例 9 と同様にして Pt と K を担持し、実施例 13 のペレット触媒を調製した。

【0036】(実施例 14) モリブデン酸 11.3 g を 1% アンモニア水 281.3 g に溶解した水溶液に、水酸化ジルコニウム 116.3 g を混合したこと以外は実施例 9 と同様にして、 $Mo_0_3/Zr_0_2$ 担体粉末を調製した。そして実施例 9

と同様に Pt を担持し、酢酸カリウムの代わりに酢酸セシウムを用いたこと以外は実施例 9 と同様にして Cs を担持し、実施例 14 のペレット触媒を調製した。

【0037】(実施例 15) モリブデン酸 11.3 g を 1% アンモニア水 281.3 g に溶解した水溶液に、水酸化ジルコニウム 116.3 g を混合したこと以外は実施例 9 と同様にして、 $Mo_0_3/Zr_0_2$ 担体粉末を調製した。そして実施例 9 と同様にして Pt を担持し、酢酸カリウムの代わりに酢酸バリウムを用いたこと以外は実施例 9 と同様にして Ba を担持し、実施例 15 のペレット触媒を調製した。

【0038】(実施例 16) モリブデン酸 11.3 g を 1% アンモニア水 281.3 g に溶解した水溶液に、水酸化ジルコニウム 116.3 g を混合したこと以外は実施例 9 と同様にして、 $Mo_0_3/Zr_0_2$ 担体粉末を調製した。そして実施例 9 と同様にして Pt を担持し、酢酸カリウムの代わりに酢酸ランタンを用いたこと以外は実施例 9 と同様にして La を担持し、実施例 16 のペレット触媒を調製した。

【0039】(実施例 17) 実施例 3 で得られた  $W_0_3/Zr_0_2$ 担体粉末の所定量に対し、所定量のジニトロジアンミン白金水溶液を含浸させ、110 °C で蒸発乾固し 250 °C で 1 時間焼成して 1.5 重量%の Pt を担持した。さらに所定量の塩化ロジウム水溶液を含浸させ、110 °C で蒸発乾固し 250 °C で 1 時間焼成して 1.0 重量%の Rh を担持した。

【0040】そして実施例 1 と同様にして Pt と K を担持し、実施例 17 のペレット触媒を調製した。

(比較例 1) タングステンアンモニウム 27.0 g をイオン交換水 1.0 L に溶解した水溶液に、水酸化ジルコニウム 126.7 g を混合したこと以外は実施例 1 と同様にして、 $W_0_3/Zr_0_2$ 担体粉末を調製した。そして実施例 1 と同様にして Pt と K を担持し、比較例 1 のペレット触媒を調製した。

【0041】(比較例 2) モリブデン酸 2.3 g を 1% アンモニア水 56.3 g に溶解した水溶液に、水酸化ジルコニウム 126.7 g を混合したこと以外は実施例 9 と同様にして、 $Mo_0_3/Zr_0_2$  担体粉末を調製した。そして実施例 9 と同様にして Pt と K を担持し、比較例 2 のペレット触媒を調製した。

【0042】(比較例 3) テトラプロポキシチタンとイソプロピルアルミニウムを出発原料とし、 $Ti/Al = 1/8$  となるような割合にてゾルゲル法により粉末を調製した。得られた粉末を 600 °C で 3 時間焼成し、 $Ti_0_2-Al_2_0_3$  複合酸化物担体粉末とした。この  $Ti_0_2-Al_2_0_3$  複合酸化物担体粉末を用い、実施例 1 と同様にして Pt と K を担持して、比較例 3 のペレット触媒を調製した。

【0043】(比較例 4) テトラプロポキシチタンとイソプロピルアルミニウムを出発原料とし、 $Ti/Al = 1/8$  となるような割合にてゾルゲル法により粉末を調製した。得られた粉末を 600 °C で 3 時間焼成し、 $Ti_0_2-Al_2_0_3$  複合酸化物担体粉末とした。この  $Ti_0_2-Al_2_0_3$  複合酸化物担体粉末を用い、実施例 1 と同様にして Pt を担持した

9 後、酢酸カリウムの代わりに酢酸バリウムを用いたこと以外は実施例1と同様にしてBaを担持し、比較例4のペレット触媒を調製した。

【0044】(比較例5)  $\text{TiO}_2$ 粉末と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末を重量比で1/4の割合で混合し、 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 担体粉末を調製した。この $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 担体粉末を用い、実施例1と同様にしてPtを担持した後、酢酸カリウムの代わりに酢酸バリウムを用いたこと以外は実施例1と同様にしてBaを担持し、比較例5のペレット触媒を調製した。

【0045】(比較例6) 塩化ジルコニウムにリン酸を添加してリン酸ジルコニウム水和物を生成し、900℃で5時間の焼成によりリン酸ジルコニウム担体粉末を調製した。このリン酸ジルコニウム担体粉末を用い、実施例1と同様にしてPtとKを担持して、比較例6のペレット触媒を調製した。

【0046】<評価試験>上記のそれぞれのペレット触媒について、表1に示すモデルガスDを用い温度300

℃、空間速度 $\text{SV}=200000\text{h}^{-1}$ の条件で流した時の、触媒1g当たり10分間に吸蔵された $\text{NO}_x$ 量を測定した。結果を表2に示す。一方、表1に示すモデルガスA(ストイキ)を900℃で5時間流通させて熱処理を行った。引き続き、モデルガスB(リッチ)とモデルガスC(リーン)をそれぞれ1分間と4分間ずつ交互に繰り返して流しながら、400℃で20分間の熱処理を行った。

【0047】そして上記熱処理後の各ペレット触媒について、モデルガスDを用い、入りガス温度300℃、空間速度 $\text{SV}=200000\text{h}^{-1}$ の条件で流した時の、触媒1g当たり10分間に吸蔵された $\text{NO}_x$ 量を測定した。結果を表2に示す。また初期の $\text{NO}_x$ 吸蔵量と熱処理後の $\text{NO}_x$ 吸蔵量の差を算出し、その差の初期 $\text{NO}_x$ 吸蔵量に対する比率(変化率)を算出し、結果を併せて表2に示す。

【0048】

【表1】

モデル ガス	$\text{NO}$ (ppm)	$\text{C}_3\text{H}_8$ (ppmC)	$\text{CO}$ (%)	$\text{CO}_2$ (%)	$\text{O}_2$ (%)	$\text{H}_2\text{O}$ (%)	$\text{SO}_2$ (ppm)	$\text{N}_2$
A	500	2000	0.6	10	0.4	10	0	残部
B	500	2000	0.6	10	0	10	600	残部
C	500	2000	0.1	10	6.5	10	600	残部
D	500	2000	0.1	10	6.5	10	0	残部

【0049】

30 【表2】

		担 体		NO <sub>x</sub> 吸蔵体	NO <sub>x</sub> 吸蔵量(×10 <sup>-4</sup> mol/g)		
		材 質	含有量 (重量%)		初 期	熱処理後	変化率(%)
実 施 例	1	WO <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub> 5	K	2. 26	1. 39	38. 5
	2	WO <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub> 10	K	2. 19	1. 41	35. 6
	3	WO <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub> 20	K	1. 97	1. 48	24. 9
	4	WO <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub> 25	K	2. 15	1. 39	35. 3
	5	WO <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub> 30	K	1. 51	0. 79	47. 7
	6	WO <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub> 20	Cs	2. 01	1. 51	24. 9
	7	WO <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub> 20	Ba	1. 89	1. 21	36. 0
	8	WO <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub> 20	La	1. 85	1. 19	35. 7
	9	MoO <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub> 5	K	2. 21	1. 31	40. 7
	10	MoO <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub> 10	K	2. 05	1. 36	33. 7
	11	MoO <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub> 20	K	1. 98	1. 25	36. 9
	12	MoO <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub> 25	K	2. 16	1. 19	44. 9
	13	MoO <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub> 30	K	1. 61	0. 83	48. 4
	14	MoO <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub> 10	Cs	2. 10	1. 37	34. 8
	15	MoO <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub> 10	Ba	2. 05	1. 29	37. 1
	16	MoO <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub> 10	La	1. 79	1. 17	34. 6
	17	WO <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub> 20	K	2. 15	1. 49	30. 7
比 較 例	1	WO <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub> 2	K	2. 45	0. 64	73. 9
	2	MoO <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub> 2	K	2. 34	0. 56	76. 1
	3	TiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	K	3. 16	0. 95	69. 9
	4	TiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	Ba	3. 06	0. 91	70. 3
	5	TiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	Ba	3. 10	0. 85	72. 6
	6	リン酸ジルコニウム	—	K	2. 95	0. 89	69. 8

【0050】表2より、実施例の触媒は変化率が50%未満と小さく、高温熱処理によってもNO<sub>x</sub>吸蔵能の低下度合いが小さいのに対し、比較例の触媒では変化率が69%以上と大きく、熱処理によってNO<sub>x</sub>吸蔵能が大きく低下している。すなわち実施例の触媒は比較例の触媒に比べて熱処理後もNO<sub>x</sub>吸蔵体の硫黄被毒が抑制されていることが明らかである。

【0051】また実施例どうしを比較すると、WO<sub>3</sub>又はMoO<sub>3</sub>の量が30重量%である実施例5及び実施例13の触媒は、他の実施例に比べてNO<sub>x</sub>吸蔵量の絶対量が少ないことから、WO<sub>3</sub>又はMoO<sub>3</sub>は25重量%以下とすることが特に望ましいことも明らかである。このように実施例の触媒が比較例に比べて熱処理後も硫黄被毒が抑制される理由は明らかではないが、実施例の触媒は比較例の触媒に比べて高温熱処理による担体の酸性質の低下度合いが小さく、担体の耐熱性が高いことに起因すると考えられる。

【0052】(実施例18) タングステン酸アンモニウム20.3gをシュウ酸水溶液に溶解し、そこに水酸化ジルコニウム110.0gを混合して1時間攪拌した後、水分を蒸発乾固により除去した。続いて120℃の乾燥炉で乾燥し、大気中にて800℃で3時間焼成した。得られたWO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>粉末をγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末と重量比で1:1で混合し、その混合粉末に所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液の所定量を含浸させ、大気中にて250℃で1時間焼成した。さらに所定濃度の酢酸カリウム水溶液の所定量を含浸させ、蒸発乾固後、大気中にて500℃で1時間焼成して、実施例18の触媒粉末を得た。Ptの担持量は1重量%であり、Kの担持量は6重量%である。

【0053】(実施例19) 実施例18と同様にして得られた混合粉末にPtを担持した後、所定濃度の酢酸カリウム水溶液の所定量を含浸させ、蒸発乾固後、大気中にて250℃で1時間焼成した。この粉末にさらに所定濃度の酢酸バリウム水溶液の所定量を含浸させ、蒸発乾固後、大気中にて500℃で1時間焼成して実施例19の触媒粉末を調製した。Ptの担持量は1重量%であり、Kの担持量は3重量%、Baの担持量は9重量%である。

【0054】(実施例20~25) 実施例18と同様にして得られたWO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>粉末とγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末との混合比を、表3に示すように変化させたこと以外は実施例18と同様にして、各実施例の触媒粉末をそれぞれ調製した。それぞれの触媒粉末のPtの担持量は1重量%であり、Kの担持量は6重量%である。

【0055】(実施例26) モリブデン酸13.0gをシュウ酸水溶液に溶解し、そこに水酸化ジルコニウム141.2gを混合して1時間攪拌した後、水分を蒸発乾固により除去した。続いて120℃の乾燥炉で乾燥し、大気中にて800℃で3時間焼成した。得られたMoO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>粉末をγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末と重量比で1:1で混合し、その混合粉末に所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液の所定量を含浸させ、大気中にて250℃で1時間焼成した。さらに所定濃度の酢酸カリウム水溶液の所定量を含浸させ、蒸発乾固後、大気中にて500℃で1時間焼成して、実施例26の触媒粉末を得た。Ptの担持量は1重量%であり、Kの担持量は6重量%である。

【0056】(比較例7) TiO<sub>2</sub>粉末をγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末と重量比で1:1で混合し、その混合粉末に所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液の所定量を含浸させ、大気中



にて250℃で1時間焼成した。さらに所定濃度の酢酸カリウム水溶液の所定量を含浸させ、蒸発乾固後、大気中にて500℃で1時間焼成して、比較例7の触媒粉末を得た。Ptの担持量は1重量%であり、Kの担持量は6重量%である。

【0057】(試験・評価)それぞれの触媒粉末を1.0～1.7mmのペレットに造粒し、それぞれのペレット触媒とした。このペレット触媒をそれぞれ評価装置内に配置し、空燃比A/F=12相当のリッチモデルガス(表1のモデルガスB)とA/F=21相当のリーンモデルガス(表1のモデルガスC)を1分/4分の時間で切り替えながら、入

りガス温度700℃で5時間流通させる耐久試験を行った。

【0058】耐久試験後の実施例18と比較例7の触媒粉末を、室温から700℃まで速度℃/分で昇温し、SO<sub>2</sub>の脱離量を測定した。結果を図1に示す。また耐久試験後のそれぞれのペレット触媒について、硫黄の残留量を測定するとともに、表1のモデルガスDを用い、入りガス温度300℃、空間速度SV=200000h<sup>-1</sup>の条件で流した時のNO<sub>x</sub>浄化率を測定した。結果を表3に示す。

【0059】

【表3】

	7μm以下の酸化物種	酸化物種 ：アルミナ	NO <sub>x</sub> 吸蔵体	残留S量 (mg/g)	NO <sub>x</sub> 浄化率 (%)
実施例18	WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	1 : 1	K	7.5	61
実施例19	WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	1 : 1	K+Ba	9.1	59
実施例20	WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	3 : 1	K	5.2	44
実施例21	WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	2 : 1	K	5.4	56
実施例22	WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	1 : 4	K	9.8	60
実施例23	WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	1 : 9	K	10.0	59
実施例24	WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	1 : 12	K	10.2	55
実施例25	WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	1 : 14	K	12.9	45
実施例26	MoO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	1 : 1	K	10.1	56
比較例7	TiO <sub>2</sub>	1 : 1	K	15.0	38

図1及び表3より、実施例18の触媒は比較例7の触媒に比べて残留硫黄量が少ないにも関わらず、SO<sub>2</sub>の脱離量が多くなっている。すなわち実施例18の触媒は、比較例7の触媒に比べて硫酸化合物と反応しにくく、しかも反応して結合した硫黄分を脱離し易いことが明らかであり、硫黄被毒が著しく抑制されていることが明らかである。

【0060】一方、表3より、実施例18～26の触媒は比較例7の触媒に比べて残留硫黄量が少なく、硫黄被毒が抑制されていることがわかる。またその結果、耐久試験後のNO<sub>x</sub>浄化率が向上していることも明らかである。また実施例20の触媒は他の実施例に比べてNO<sub>x</sub>浄化率が低い

ていると考えられる。

【0061】また実施例25の触媒も他の実施例に比べてNO<sub>x</sub>浄化率が低い、これはWO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比が1 : 14であって、WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>が少ないためにその作用が十分に発現しにくくなっていると考えられる。

【0062】

【発明の効果】すなわち本発明の排ガス浄化用触媒によれば、担体はきわめて高い酸性質を示すため、硫酸化合物の近接が抑制され、また被毒を受けても容易に分解して硫黄分が速やかに脱離する。したがってNO<sub>x</sub>吸蔵体の硫黄被毒が著しく抑制されるので、高いNO<sub>x</sub>浄化能を有している。

【0063】そして高温耐久試験後においても、比較的低温域におけるNO<sub>x</sub>吸蔵体の硫黄被毒が抑制されるため、耐久試験後にも高いNO<sub>x</sub>吸蔵能が確保され、高いNO

× 浄化性能を維持することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施例 18 の触媒と比較例 7 の触媒の、

耐久試験後に昇温したときの温度と放出された  $\text{SO}_2$  量との関係を示すグラフである。

【図 1】

